

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-155008

(P2002-155008A)

(43)公開日 平成14年5月28日(2002.5.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 7 C 45/77		C 0 7 C 45/77	4 H 0 0 6
49/92		49/92	4 H 0 4 9
// C 0 7 F 7/24		C 0 7 F 7/24	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-384491(P2000-384491)

(22)出願日 平成12年11月13日(2000.11.13)

(71)出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72)発明者 山口 一志

埼玉県坂戸市元町20番27号ハイツエトワール101室

(72)発明者 松本 政道

埼玉県熊谷市箱田5-17-13コーポラスツカサ201

(72)発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川1丁目25番7号203室

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉛ビス(β-ジケトネート)の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】強誘電体のPb(Zr,Ti)O₃膜をCVD法で形成するための、金属元素不純物が各0.1ppm以下でかつパーティクルが実質的にない高純度の鉛ビス(β-ジケトネート)の高収率な製造方法を提供する。

【解決手段】微粉PbOとジビパロイルメタンとの反応を溶媒のトルエン沸騰状態で24時間行う。反応中は、生成する水を逐次反応系外へ取り除くために、その水を含んだ還流液を一時貯めて、重力により分離した上層の溶媒層を反応釜にもどし、一方下層に分離した水層を適宜系外に抜き取りながら行う。次いで未反応物と溶媒を留去し、次いで真空蒸留をすると収率95%で、実質的にパーティクルのない鉛ビス(β-ジケトネート)ができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一酸化鉛とβ-ジケトンとを有機溶媒中で反応させて鉛ビス(β-ジケトネート)を製造する方法において、生成する水を反応系外に逐次取り除きながら反応させ、次いで未反応物と溶媒を留去し、次いで真空蒸留することを特徴とする鉛ビス(β-ジケトネート)の製造方法。

【請求項2】有機溶媒が水を実質的に溶かさず、その沸点が水より高くβ-ジケトンより低いものであり、その沸騰状態で反応を行い、水を含んだその還流液を一時貯めて、重力により分離した上層の溶媒層を反応釜にもどし、一方下層に分離した水層を適宜系外へ抜き取る工程を有することを特徴とする請求項1記載の鉛ビス(β-ジケトネート)の製造方法。

【請求項3】金属元素不純物が各0.1ppm以下でかつパーティクルが実質的にないことを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の鉛ビス(β-ジケトネート)の製造方法。

【請求項4】請求項1あるいは請求項2あるいは請求項3記載の鉛ビス(ジビパロイルメタネート)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LSIのコンデンサーなどの酸化鉛含有薄膜を、化学気相成長法(CVD法)にて形成するための原料である鉛ビス(β-ジケトネート)の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】不揮発メモリ用に強誘電体のPb(Zr, Ti)O₃ (以下PZTと表す)膜をCVD法で成膜することが検討されている。その鉛原料としては、毒性が低くかつ比較的揮発しやすい鉛ビス(ジビパロイルメタネート) (以下Pb(dpm)₂と表す)が有力である。またこの用途には、金属元素不純物や不揮発性の固体微粒子(通常パーティクルと言われる)を極力含まない高純度なものが望まれている。Pb(dpm)₂は室温で固体なので、ここでパーティクルとはPb(dpm)₂の溶融状態あるいは溶媒に溶かした状態で存在する固体微粒子のことを言う。

【0003】Pb(dpm)₂の製造方法には次に挙げる方法が公知である。以下では、一酸化鉛をPbO、ジビパロイルメタンをdpmH、鉛ビス(アセチルアセトネート)をPb(acac)₂、アセチルアセトンをacacHと表す。

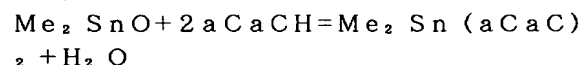
1. PbとdpmHとの反応
2. PbOとdpmHとの反応
3. Pb(CH₃COO)₂・3H₂OとNa(dpm)との反応

【0004】1の例として、特開平10-195086号の合成例7では、金属Pbを無水トルエン中にサスベ

ンジョンとし、激しく攪拌しながら、脱水精製したdpmH(Pbの2倍モル)を加え、24時間加熱還流し、次いで反応液を減圧濃縮(100℃、10 Torr)してPb(dpm)₂を得たことを開示している。この方法で高純度のPb(dpm)₂を量産するには高純度のPb粉末が必要になるが、工業的入手は容易でない。さらにPb中に含まれている各種の不純物金属Mが、酸であるdpmHと反応してM(dpm)_xを作りPb(dpm)₂と共に揮発成分を形成する可能性があり好ましくない。また最終工程が濃縮工程の場合には、原料由来または工程由来の不純物やパーティクルを除くことができない。

【0005】2の例として、US5348631号は、酸化鉛とβ-ジケトンとを溶媒ベンタン中で混ぜ、超音波により反応促進して鉛ビス(β-ジケトネート)を製造する方法を開示している。鉛ビス(ヘプタフルオロジメチルオクタンジオネート)Pb(fod)₂やPb(dpm)₂に有効であるとされており、実施例としてPb(fod)₂が記載されている。この中には生成する水の処理については、言及されていないが、少なくとも反応中にベンタンの蒸発とともに水を反応系外に取り除くことはできない。水の沸点はベンタンよりかなり高いからである。

【0006】R. C. Mehrotra et al., "Metal β-diketones and applied derivatives" (1978, Academic Press) p28では、金属酸化物または金属水酸化物とβ-ジケトンとをイナート溶媒中(ベンゼンやトルエン)で加熱還流させて金属β-ジケトネートを合成する方法は、余分なイオンを持ち込まないという長所と、生成物が溶媒に溶ける場合は、未反応の酸化物や水酸化物から生成物を容易に分離できるという長所があるとして、以下の例が記載されている。



(ベンゼン中、還流)

ここでも生成する水の処理については、言及されていない。

【0007】3の例として、M. A. Malik et al., Polyhedron Vol. 18 (1999) 1641は、ナトリウムメトキシドとdpmHとを室温で反応させて得たNa(dpm)を、Pb(CH₃COO)₂・3H₂Oの水溶液に室温で滴下し1時間攪拌し、次いで生成した固体物を濾過分離し、ヘキサンから再結晶しPb(dpm)₂の白い結晶を得ている。しかしこの方法ではNa化合物が製品にppmオーダー混入する可能性がある。また再結晶工程では、完全にパーティクルを除くことは難しい。よって高純度のPb(dpm)₂の製法としては好ましくない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本課題は、高純度の鉛ビス(β-ジケトン)を、短時間でかつ高収率で量産する方法を提供することである。ここで高純度とは、各金属元素不純物が0.1ppm以下でパーティクルが実質的にないことを意味する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、一酸化鉛とβ-ジケトンとを有機溶媒中で反応させて鉛ビス(β-ジケトン)を製造する方法において、生成する水を反応系外に逐次取り除きながら反応させ、次いで未反応物と溶媒を留去し、次いで真空蒸留することとを特徴とする鉛ビス(β-ジケトン)の製造方法である。本発明は、一酸化鉛とβ-ジケトンとを有機溶媒中で反応させて鉛ビス(β-ジケトン)を製造する方法において、有機溶媒が水を実質的に溶かさず、その沸点が水より高くβ-ジケトンより低いものであり、その沸騰状態で反応を行い、水を含んだその還流液を一時貯めて、重力により分離した上層の溶媒層を反応釜にもどし、一方下層に分離した水層を適宜系外へ抜き取る工程を有することを特徴とする鉛ビス(β-ジケトン)の製造方法である。本発明は、上記発明により、鉛ビス(β-ジケトン)中の金属元素不純物が各0.1ppm以下でかつ実質的にパーティクルを含まないことを特徴とする鉛ビス(β-ジケトン)の製造方法である。本発明は、上記発明の鉛ビス(β-ジケトン)が鉛ビス(ジビバロイルメタネート)である製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における鉛ビス(β-ジケトン)の(β-ジケトン)としては、例えばジビバロイルメタネート(=2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-オクタンジオネート、2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、6-エチル-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネートなどである。

【0011】以下Pb(dpm)₂を例にとり説明する。本発明における反応は、不活性雰囲気中で、有機溶媒とdpmHと微粉PbOのスラリーを強く攪拌して行われる。本反応は固液反応なので、強い攪拌により、微粉PbOをよく懸濁浮遊させることが望ましい。そのため平均径が50μm以下程度の微粉PbOが使われる。dpmHの仕込量は、PbO1モルに対し2モル以上である。必要な反応時間は、PbOの粒径に依存し、約5～50時間である。

【0012】生成する水を反応系外に逐次取り除きながら反応させる方法として最も工業的に容易な方法を以下に述べる。反応で生じた水は沸騰状態にある溶媒と一緒に反応釜から蒸発し、コンデンサーで冷やされ凝縮し、

還流液槽に貯まる。そこで還流液は重力で、有機溶媒の上層と、水の下層に分層する。この上層をオーバーフローなどにより、反応釜に戻す。下層は適宜外に取り出し、反応釜へ戻らないようにする。この水を取り出しは連続的でも間欠的でもよい。さらには還流液槽が十分大きければ下層は反応釜に戻らないので、最後まで取り出さなくてもよい。逐次取り出した水の量を計量すれば反応の進行度を知ることができる。反応中の溶媒蒸発量は、生成する水が逐次溶媒と一緒に蒸発できるような適当量であればよい。

【0013】このようなことが可能なように、使用する有機溶媒は水と混ざらないもので、その沸点は水より高く、原料dpmHより低いことが必要である。そのような溶媒として例えばトルエンが挙げられる。トルエンは生成物のPb(dpm)₂を室温で800g/11トルエンとよく溶かすので、生成物の回収にも好都合である。これに反しオクタンは150g/11オクタンしか溶かさないので好ましくない。

【0014】反応終了後、溶媒と未反応dpmHは蒸留で除き、最終的にPb(dpm)₂を真空蒸留する。こうすることにより、金属元素不純物が少なく、かつパーティクルのない高純度なPb(dpm)₂が得られる。濾過や再結晶では、溶媒分子の取り込み、高沸点物の残留、パーティクルの残留などがおこるので、高純度とならない。

【0015】原料PbO中の各種の金属元素不純物は酸化物の形で存在するので、dpmHとは反応しにくく、Pb(dpm)₂合成工程で純化がなされる。この点、原料に金属Pbを使う場合は不純物金属もdpmHと反応する可能性が大きいので、Pb(dpm)₂中に金属dpm塩として混入してくる。よって原料にPbOを使う方がPbを使う方より好都合である。さらに金属元素不純物を極力減らすには、市販されている高純度PbOを原料とすればPb(dpm)₂の金属元素不純物をそれぞれ0.1ppm以下にできる。

【0016】生成する水を反応系外に逐次取り除きながら反応させると、そうでない場合に比べ以下のような利点がある。

(1) 反応時間が短くなる。

(2) 不揮発性の酸化物残留分がほとんどなくなり、収率が高くなる。

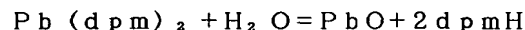
(3) 不揮発性の酸化物残留分がほとんどなくなるので、濾過やデカンテーション工程が不要となり、工程が容易になる。

(4) 取り除く水量を計量することにより、反応の進行度合いを見ることができる。

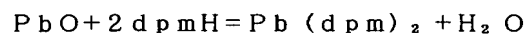
【0017】生成する水を反応系外に逐次取り除きながら反応させると、以下のようなH₂Oが関与すると思われる副反応を減らせると考えられる。

Pb(dpm)₂ + H₂O = Pb(dpm)OH + dpm

mH



反応初期は大量のdpmHが反応系に存在するので



の主反応が容易に進行するが、反応終期にはdpmHの濃度が下がり、 H_2O が系に存在すると副反応がおき易くなると考えられる。

【0018】 $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ を真空蒸留することによる利点は以下のとおりである。

- (1) 不純物金属元素が少なくなる。
- (2) 実質的にパーティクルをなくせる。
- (3) $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ から生成する多量体などの高沸点物を除ける。
- (4) H_2O の配位していないものが得られるためか、長期保存しても変質しにくい。

【0019】

【実施例】 $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ の製造

リフラックスコンデンサー、温度計、攪拌翼を備えた51三つ口フラスコを真空置換しアルゴン雰囲気とした。このリフラックスコンデンサーは、還流液がこの反応フラスコに直接戻らないようにするために下部に還流液の貯まり部を有しており、貯まった還流液が重力で分層し、上層の溶媒層は反応フラスコにオーバーフローして戻り、下層の水層は随時抜き出せる構造となっている。平均粒径 $25\mu\text{m}$ の高純度 PbO 504g(2.26mol)と脱水したトルエン4.01、dpmH1000g(5.43mol)を仕込み、激しく攪拌しながら加熱し沸騰状態にした。還流液は上記コンデンサーの還流液貯まり部からオーバーフローした上層のトルエン溶媒層をフラスコに戻し、下層の水は適宜抜き取って計量した。反応時間の経過とともに抜き取った水の積算量をグラフ化した結果を図1に示す。この図からわかるように、反応5時間で理論生成水量の74%相当の水が、また24時間で97%の水が抜き出された。

【0020】24時間で還流を止め、1気圧で溶媒の大半を留去し、次いで減圧で残りの溶媒、少量の水、未反応dpmH、副生物などを留去した。フラスコに残ったものは加熱下で液体であり、固形物や沈殿物はなく、褐色の透明液であった。この液を真空蒸留装置に移し、0.3 Torr、加熱浴温度 $160\sim 180^\circ\text{C}$ で、初留分14g、主留分1238gを得た(主留分は $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ として2.16mol)。収率95.6%。

【0021】主留分は室温で固化し、その色は微淡黄色

で融点は 130°C であった。主留分を湿式分解し、Pb含量とICP-MSにより微量金属元素不純物を定量した。その結果は以下のとおりである。

Pb含量

36.0%(理論値36.1%)

不純物(ppm)

$\text{Fe} < 0.1$, $\text{Cu} < 0.1$, $\text{Cr} < 0.1$, $\text{Ni} < 0.1$, $\text{Co} < 0.1$

$\text{Mn} < 0.1$, $\text{Mo} < 0.1$, $\text{Na} < 0.1$, $\text{K} < 0.1$, $\text{Mg} < 0.1$

$\text{Ca} < 0.1$, $\text{U} = 0.005$, $\text{Th} < 0.005$, その他の各元素 < 0.1

FD-MS(電界脱離イオン化法質量分析)による測定結果を図2に示す。分子イオンピークは574で、単量体であった。さらに100mlメスフラスコ中で、主留分4.4gを脱水したトルエン97mlに溶解した。この液に赤色レーザーポインターをあてて目視観察したが、パーティクルは全くなかった。

【0022】

20 【比較例】 $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ の製造

実施例においてリフラックスコンデンサーからの還流液の全量を反応フラスコに戻すようにした他は、実施例と同じ仕込、温度、時間の操作を行った。生成水は全量反応フラスコ中に存在することになる。溶媒などを留去した後の熔融状態の生成物には白い沈殿物があった。この生成物を真空蒸留して、淡黄色の主留分1010gを得た($\text{Pb}(\text{dpm})_2$ として1.76mol)。収率78%。このものの融点は 130°C 、Pb含量35.8%であった。実施例に比べ、収率がかなり低かった。

30 【0023】

【発明の効果】反応時間が短くなり、不揮発性の酸化物残留分が減り、収率が95%と高くなる。また酸化物残留分がほとんどなくなるので、濾過やデカンテーション工程が不要となり、工程が容易になる。得られた $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ は、不純物金属元素が各々0.1ppmと少なく、かつ実質的にパーティクルがなく、長期保存しても変質しにくい。

【図面の簡単な説明】

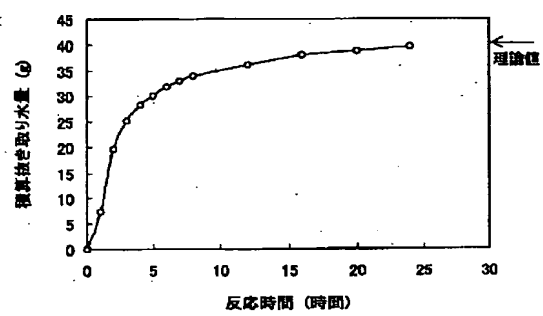
40 【図1】反応時間経過に伴う抜き取り水の積算量を示す図である。

【図2】 $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ のFD-MSによる測定結果を示す図である。

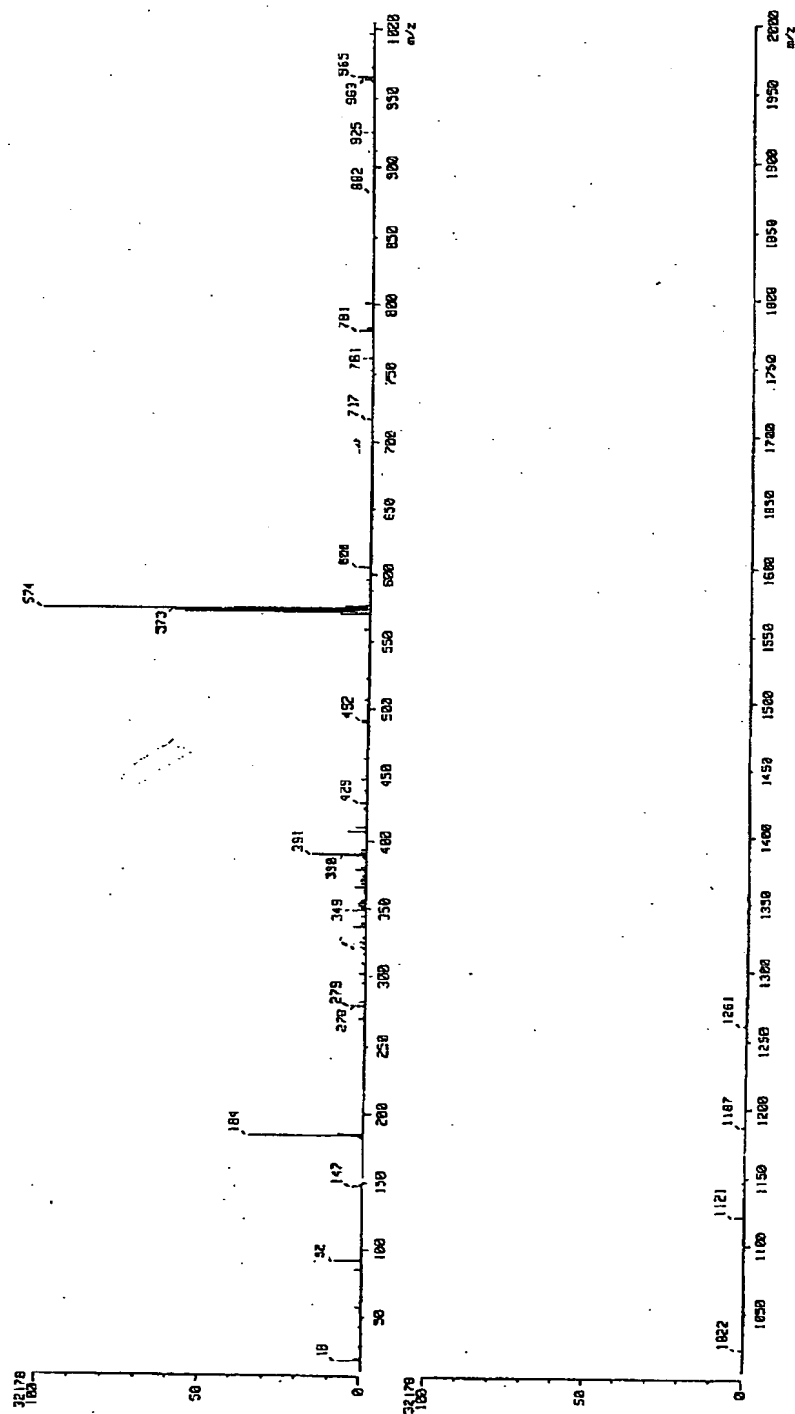
(5)

特開2002-155008

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC90 BB10 BB49 BC52
BD20 BE90
4H049 VN04 VP01 VQ24 VR44 VT10
VT22 VW01 WW02
4K030 AA11 BA01 BA18 BA22 BA42